

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 41/08 (2006.01)

H01L 41/22 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480011692.4

[45] 授权公告日 2008年7月30日

[11] 授权公告号 CN 100407468C

[22] 申请日 2004.9.24

[21] 申请号 200480011692.4

[30] 优先权

[32] 2003.9.25 [33] JP [31] 333779/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/014460 2004.9.24

[87] 国际公布 WO2005/031886 日 2005.4.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.31

[73] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中川徹 鸟井秀雄

[56] 参考文献

JP6-168624A 1994.6.14

JP3206454B2 2001.7.6

US6051914A 2000.4.18

CN1153756A 1997.7.9

CN1318201A 2001.10.17

审查员 赵煜

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙淳

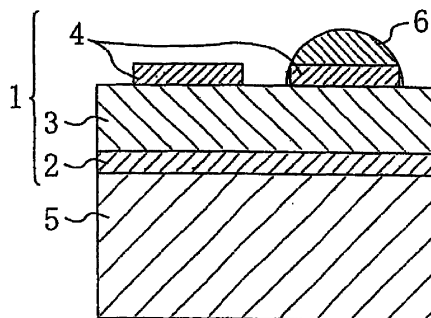
权利要求书3页 说明书21页 附图9页

[54] 发明名称

压电元件及备有该压电元件的喷墨头以及它们的制造方法

[57] 摘要

本发明提供压电元件(1)，通过依次层叠下部电极(2)、压电体膜(3)和上部电极(4)而构成。对该压电元件(1)的上部电极(4)的表面进行暴露在锆化合物(6)中的处理。



1、一种压电元件，它备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，该压电元件的特征在于：

所述压电体由多个晶体构成的集合体构成，

在所述晶体之间的晶粒边界中存在氧化锆，而且该晶粒边界中的锆元素的组成比，比所述晶粒边界中的铅元素的大。

2、根据权利要求1所述的压电元件，其特征在于：

所述压电体由从该压电体的厚度方向一侧朝向另一侧的多个柱状晶体构成的集合体构成。

3、根据权利要求1所述的压电元件，特征在于：

所述铅化合物至少包含锆元素、钛元素、铅元素及氧元素。

4、一种喷墨头，该喷墨头备有形成有喷嘴和与该喷嘴连通且收容墨水的压力室的头本体部；以及压电元件，其与厚度方向相交的一个表面的一部分面对所述压力室设置，且将压力赋予所述压力室内的墨水，使墨水从所述喷嘴排出到记录媒体上，该喷墨头的特征在于：

所述压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，

所述压电体由多个晶体构成的集合体构成，

在所述晶体之间的晶粒边界中存在氧化锆，而且该晶粒边界中的锆元素的组成比，比所述晶粒边界中的铅元素的大。

5、一种压电元件的制造方法，该压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，该压电元件的制造方法的特征在于包括：

依次层叠所述第一电极、所述压电体、以及所述第二电极的工序；以及

在所述层叠工序之后，使所述第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一个的化学物质中的

工序。

6、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
在所述暴露工序中，所述化学物质呈液体状态。

7、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
在所述暴露工序中，所述化学物质呈气体状态。

8、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
在所述暴露工序中，所述化学物质呈溶解在有机溶剂中的状态。

9、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
在所述暴露工序中，将电压加在所述第一及第二电极之间。

10、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
还包括在所述暴露工序后，在100℃以上的温度下对所述压电元件进行热处理的工序。

11、根据权利要求5所述的压电元件的制造方法，其特征在于：  
所述层叠工序包括用真空溅射法将所述压电体层叠在所述第一电极上的工序。

12、一种喷墨头的制造方法，该喷墨头备有形成有喷嘴和与该喷嘴连通且收容墨水的压力室的头本体部；以及压电元件，其与厚度方向相交的一个表面的一部分面对所述压力室设置，且将压力赋予所述压力室内的墨水，使墨水从所述喷嘴排出到记录媒体上，该喷墨头的制造方法的特征在于：

所述压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，

包括依次层叠所述第一电极、所述压电体、以及所述第二电极的工序；以及

在所述层叠工序之后，使所述第一及第二电极中的至少一个电极

---

暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中的  
工序。

## 压电元件及备有该压电元件的喷墨头以及它们的制造方法

### 技术领域

本发明涉及备有第一及第二电极、及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体的压电元件、备有该压电元件的喷墨头、以及它们的制造方法。

### 背景技术

早已众所周知，压电体具有一旦施加电压便进行伸缩的性质。而且，为了在工业中利用该性质，开发了备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持的压电体的压电元件。该压电元件被用于喷墨式打印机的墨水排出用致动器、或硬盘的磁头驱动用致动器、或微型泵驱动用致动器等中。

图9是基本的压电元件101的截面模式图。该压电元件101是通过将压电体102加工成膜状，在该压电体102的上下两面上分别配置电极103、104而形成的。压电体102的厚度通常为1微米~100微米左右，另外，下部电极104的厚度比上部电极103厚，从而刚性比上部电极103的大。另外，压电体102的自发极化的方向朝向上部电极103侧。

如图10所示，上部电极103为正极，一旦将电压加在两个电极103、104之间，压电体102便沿水平方向伸缩。这里，如上所述，由于下部电极104的刚性比上部电极103的大，所以压电元件101的下部电极104侧的部分呈凸状，压电元件101的上部电极103侧的部分呈凹状。

如上所述，为了使压电元件101的形状变化，有必要使两个电极103、104的刚性呈不同的值。其另一方面，在压电体102变形的程度上，也有必要使两个电极103、104变薄。因此，两个电极103、104的厚度一般被设定为数纳米~数微米。

可是，压电体的材料有各种各样的材料，其中，含铅化合物的压电材料由于压电常数大，所以在工业上 useful。作为含铅化合物的压电

材料有：铅钛氧化物（PT）；铅钛锆氧化物（PZT）；以及在 PZT 中添加了镁、锰、钴、铁、镍、铈、钽、铋或铌等的物质等。

另外，压电体一般由多晶体构成，其结晶性越高，自发极化的方向越容易一致，另外，压电常数也越大，工业上越有用。因此，迄今常常研究提高压电体的结晶性的压电元件的制造方法。而且，在这些制造方法中，通过制造压电元件，可靠地提高压电体的结晶性。可是，在面积大的压电元件中，形成完全单一晶体的压电体还不能实现。这里，用于喷墨式打印机或硬盘等中的压电元件，其面积也有数百平方微米，所以在该压电体中存在许多晶粒边界。

另外，加在压电体上的电场强度越大，压电元件的变形量也越大，所以随着情况的不同，有时能施加  $10^4\text{V/cm}$  以上的强电场。其另一方面，在湿度大的环境中，将高电压加在含铅化合物的压电体上时，泄漏电流增大，其结果，有时发生绝缘破坏。

在湿度大的环境中施加高电压时，发生绝缘破坏的原理的细节虽然还不十分清楚，但可以考虑由于水分浸入存在于压电体中的晶粒边界或微小的针孔中而产生的泄漏电流是否是其原因呢？这里，如果将压电体夹在中间的两个电极的厚度大，则虽然这些电极成为屏障，水分不会浸入压电体内，但为了使压电元件发挥功能，如上所述不能使电极的厚度增大。因此，水分通过电极中的针孔，浸入压电体中的晶粒边界中，引起绝缘破坏。

因此，如果改进压电体中的晶粒边界或针孔，可以认为提高绝缘的可靠性是可能的。以下，给出改进压电体中的晶粒边界或针孔的现有例。这里，本说明书中记载的所谓晶粒边界，是指在由多个晶体（也称为晶粒）构成了压电体的集合体的情况下，相邻的晶体之间的边界而言。可是，数学中定义的边界指没有线和厚度的面而言，但这里所说的边界也包含有厚度的面。具体地说，将相邻的晶体之间的间隙称为晶粒边界。该间隙中存在与晶体不同的物质。所谓“与晶体不同的物质”是指具有与晶体不同的结构或元素组成的物质而言。该间隙有的情况下被与晶体不同的物质完全填满，有的情况下只是其一部分被该物质填满，还留有空间。在留有空间的情况下，一般说来，晶体表面的一部分或全部被与晶体不同的物质覆盖。另外，所谓针孔，是指

贯通压电体的孔而言。在相邻的晶体之间的间隙贯通压电体的情况下，该晶粒边界是针孔。因此，广义地说，针孔被包含在晶粒边界中。

专利第 3206454 号（以下称专利文献 1）中给出了用介电常数大的树脂或陶瓷对水合成中形成的 PZT 等复合氧化物中存在的针孔进行封孔处理的方法。具体地说，将在溶剂中溶解有树脂材料或陶瓷的前体的液体涂敷、喷涂、或浸渍到复合氧化物表面上。从而，用上述液体将复合氧化物内的针孔填满。此后，进行干燥或烧成，使上述液体凝固。

另外，在专利文献 1 中，给出了通过将金属基板浸渍在氧化性水溶液中施加电流，对金属基板上用水合成法形成的复合氧化物中存在的针孔进行封孔的方法。在该方法中，氧化性水溶液通过复合氧化物的针孔，与金属基板接触，引起电化学反应。由此，针孔内的金属表面变成绝缘性氧化物，能将针孔封闭。

在特开平 10-217458 号公报（以下称专利文献 2）中，公开了一种备有被夹在两个电极之间的压电体的压电元件，该压电元件在晶粒边界露出区域中备有比压电体低的介电常数的电介质。通过这样构成压电元件，与在晶粒边界露出区域什么也没有的压电元件相比，能使将电压加在两个电极之间时加在晶粒边界上的电场小，其结果，能防止以晶粒边界为原因的绝缘破坏。

可是，专利文献 1 所示的用绝缘体填埋复合氧化物的针孔的方法有以下缺点。即，所使用的液体中的固态物的浓度越高，干燥·烧成后固态物的密度也越高，针孔的封闭效果高，另一方面，如果固态物浓度增高，则液体粘度也增高。因此，该液体不容易进入针孔中，封孔效果下降。因此，在该方法中，难以将针孔完全封闭。

另外，在专利文献 1 所示的堵塞在金属基板上形成的复合氧化物的针孔的方法中，在金属基板是金或铂等贵金属时，难以生成绝缘性氧化物。因此，作为金属基板，只能使用钛或铝等有限的金属。

另外，在专利文献 2 所示的方法中，由于在晶粒边界露出面上有电介质，所以能使加在晶粒边界上的电压小，但由于在晶粒边界上依然施加电压从而不能完全抑制泄漏电流。

因此，本发明者们对在湿度大的环境中施加了高电压时引起绝缘

破坏的原理进行了进一步研究，其结果，查明了：存在于压电体中的晶粒边界上的铅氧化物与水分引起电化学反应而变质，是高湿度下的绝缘破坏的主要原因。

以下，详细说明该原理。图 11 是备有被两个电极 103、104 夹在中间的含有铅氧化物的压电体 102 的压电元件 101 的剖面图。在该压电元件 101 中，使上部电极 103 的厚度比下部电极 104 薄，以便将电压加在两个电极 103、104 之间时压电元件 101 的下部电极 104 侧的部分呈凸状。因此，在上部电极 103 中存在许多针孔 103a。而且，在高湿度下，水分通过上部电极 103 的针孔 103a，浸入柱状晶体 102a 之间的晶粒边界 102b 中。在晶粒边界 102b 中虽然存在绝缘性的  $\text{PbO}$ （氧化铅），但如图 12 所示，该  $\text{PbO}$  与浸入的水分反应，变成  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ （氢氧化铅）（在图 12 中，将  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  表示为  $\text{PbOH}$ 。在图 13 中也一样）。如图 13（a）及（b）所示，在正极附近，该  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  被氧化，变成与金属一样的导电性的  $\text{PbO}_2$ （二氧化铅）。另外，如图 13（b）及（c）所示，该  $\text{PbO}_2$  具有作为正极的作用，将位于该  $\text{PbO}_2$  附近的  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  氧化成  $\text{PbO}_2$ 。然后，如图 13（d）所示，最后，正极和负极由  $\text{PbO}_2$  进行导电性连接，引起绝缘破坏。

而且，本发明者们发现了将上述的绝缘破坏的原因除去，能实现绝缘可靠性高的压电元件。

本发明就是鉴于这样的问题而完成的，其目的在于提供一种在备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体的压电元件中，提高绝缘可靠性的技术。

## 发明内容

发明的第一方面是一种备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体的压电元件，其特征在于：上述压电体由多个晶体构成的集合体构成，在上述晶体之间的晶粒边界中存在氧化锆，而且该晶粒边界中的锆元素的组成比，比上述晶粒边界中的铅元素的大。

由此，由于在压电体中的晶粒边界中存在电化学上稳定的氧化锆，所以能防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能防止在高湿度下发



生绝缘破坏。

另外，由于晶粒边界中的锆元素的组成比，比晶粒边界中的铅元素的大，所以晶粒边界的电化学性质由存在于晶粒边界中的氧化锆决定。因此，能可靠地使晶粒边界呈电化学上稳定的状态，能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，由于用由氧化锆构成的绝缘膜完全覆盖晶粒边界，所以与上述专利文献 2 中的压电元件相比，能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

发明的第二方面的特征在于：在上述发明的第一方面中，上述压电体由从该压电体的厚度方向一侧朝向另一侧的多个柱状晶体构成的集合体构成。

由此，由于各柱状晶体从压电体的厚度方向一侧朝向另一侧，所以能使各柱状晶体的伸缩方向一致。因此，能够实现位移特性高的压电元件。

发明的第三方面的特征在于：在上述发明的第一方面中，上述铅化合物至少包含锆元素、钛元素、铅元素及氧元素。

由此，压电体至少包含锆元素、钛元素、铅元素及氧元素。作为这样的压电体，有例如用  $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ( $0 < x < 1$ ) 的组成式表示的 PZT。而且，这样的压电体的压电常数高。因此，能够实现高性能的压电元件。

发明的第四方面是一种喷墨头，该喷墨头备有形成了喷嘴和与该喷嘴连通且收容墨水的压力室的头本体部；以及压电元件，其与厚度方向相交的一个表面的一部分面对上述压力室设置，且将压力赋予上述压力室内的墨水，使墨水从上述喷嘴排出到记录媒体上，该喷墨头的特征在于：上述压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，上述压电体由多个晶体构成的集合体构成，在上述晶体之间的晶粒边界中存在氧化锆，而且该晶粒边界中的锆元素的组成比，比上述晶粒边界中的铅元素的大。

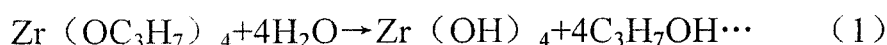
发明的第五方面是一种压电元件的制造方法，该压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，该压电元件的制造方法的特征在于包括：依次层叠上述第一电极、

上述压电体、以及上述第二电极的工序；以及在上述层叠工序之后，使上述第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中的工序。

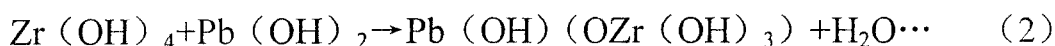
由此，由于在层叠工序之后，使第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中，所以存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅被电化学上稳定的氧化锆覆盖，而成为电化学上稳定的物质。因此，能防止通过晶粒边界流动。因此，能防止在高湿度下发生绝缘破坏。

以下，详细说明本发明的原理。如图 11~图 13 所示，在现有的压电元件中发生绝缘破坏的原因，是因为水分通过电极中的针孔，浸入压电体中的晶粒边界中，存在于该晶粒边界中的氧化铅经过氢氧化铅，变成有导电性的二氧化铅。

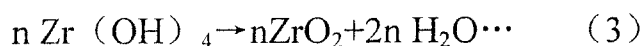
这里，如果采用本发明，则由于在层叠工序之后，使第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中，所以该化学物质通过电极中的针孔到达晶粒边界。这里，在晶粒边界中，通常存在吸附水，所以上述化学物质中包含的醇锆、乙酰丙酮锆或羧酸锆利用该吸附水进行加水分解，转化为氢氧化锆。以下的化学反应式（1）表示作为醇锆的一例的丙醇锆被加水分解时的情况。



另外，如以下的化学反应式（2）所示，氢氧化锆与晶粒边界中存在的氢氧化铅反应。



另外，如以下的化学反应式（3）所示，氢氧化锆之间引起脱水反应，转化为氧化锆。



上述化学反应式（1）~（3）表示理想的反应，实际上，化学物质中包含的醇锆由于加水分解不完全，所以残留未反应的烷氧基。另外，由于氢氧化锆也未完全氧化，所以残留未反应的氢氧基。可是，层叠工序后由于使第一及第二电极中至少一个电极暴露在上述化学物质中，所以作为晶粒边界总体，锆元素的组成比变得比铅元素的大，具

有电化学上稳定的氧化锆的性质。因此，能可靠地使晶粒边界呈电化学上稳定的状态，能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，上述化学反应式(1)~(3)也适用于使用乙酰丙酮锆或羧酸锆来代替醇锆时的情况。在该情况下，化学反应式(1)中的丙氧基( $\text{OC}_3\text{H}_7$ )置换成对应于各化合物的基。

如上所述，如果采用本发明，则由于电化学上不稳定的氧化铅或氢氧化铅转化成电化学上稳定的氧化锆，同时晶粒边界中的锆元素的组成比变得比晶粒边界中的铅元素的大，所以能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，如果采用本发明，则由于使上述化学物质中包含的醇锆、乙酰丙酮锆或羧酸锆与晶粒边界中存在的氧化铅或氢氧化铅反应，使晶粒边界呈电化学上稳定的状态，所以即使溶液中的上述化学物质的浓度小，上述的转化效果也不变。因此，如上述专利文献1所述，不需要考虑溶液粘度的大小。

另外，不管构成第一及第二电极的金属的种类如何，在压电元件的制造中都能采用本发明，所以如上述专利文献1所述，不限定构成第一及第二电极的金属的种类。

发明的第六方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，在上述暴露工序中，上述化学物质呈液体状态。

由此，由于在暴露工序中，化学物质呈液体状态，所以能容易地使化学物质通过电极中的针孔浸入压电体中的晶粒边界中。因此，能使存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅可靠地转化为氧化锆。

发明的第七方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，在上述暴露工序中，上述化学物质呈气体状态。

由此，由于在暴露工序中，化学物质呈气体状态，所以能容易地使化学物质通过电极中的针孔浸入压电体中的晶粒边界中。因此，能使存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅可靠地转化为氧化锆。

发明的第八方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，在上述暴露工序中，上述化学物质呈溶解在有机溶剂中的状态。

由此，由于在暴露工序中，化学物质呈溶解在有机溶剂中的状态，

所以能容易地使化学物质通过电极中的针孔浸入压电体中的晶粒边界中。因此，能使存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅可靠地转化为氧化锆。

发明的第九方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，在上述暴露工序中，将电压加在上述第一及第二电极之间。

由此，由于在使第一及第二电极中的至少一个电极暴露在上述化学物质中时，将电压加在第一及第二电极之间，所以在正极附近，能促进用上述化学反应式(2)表示的反应。因此，能用电化学上稳定的氧化锆可靠地覆盖晶粒边界，能更可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

以下，详细说明本发明的原理。图1(a)~(f)模式地表示在将第一及第二电极中的至少一个电极暴露在上述化学物质中的情况下，将电压加在第一及第二电极之间时，压电体中的晶粒边界中的氢氧化铅和上述化学物质的反应。在此情况下，作为上述化学物质能使用包含醇锆的物质，但也可以使用包含乙酰丙酮锆或羧酸锆的物质。首先，如图1(a)所示，存在于晶粒边界中的氧化铅与存在于晶粒边界中的吸附水反应，转化为氢氧化铅( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) (在图1(a)中，将 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 表示成 $\text{PbOH}$ 。在图1(b)~(d)中也一样)。另外，如图1(b)所示，在晶粒边界中也存在吸附水和醇锆( $\text{Zr}(\text{OR})_4$ )反应生成的氢氧化锆( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) (参照上述化学反应式(1))。这里，氢氧化锆中的氧原子有亲电子性，所以氢氧化锆中的锆原子的电荷偏正(在图1(b)中将正电荷表示成 $\sigma+$ )，氧原子的电荷偏负(在图1(b)中将负电荷表示成 $\sigma-$ )。这时，如图1(c)所示，如果将电压加在第一及第二电极之间，则正极附近的氢氧化铅中的铅原子失去电子而呈电子不足的状态(在图1(c)中表示成 $\sigma+$ )。其结果，如图1(d)~(f)所示，氢氧化铅和氢氧化锆引起脱水反应，生成 $\text{Pb}-\text{O}-\text{Zr}$ 结合。因此，氢氧化铅被电化学上稳定的氧化锆化合物覆盖而呈不活泼性，所以能更可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，由于上述化学物质中包含的醇锆、乙酰丙酮锆或羧酸锆电离后带有正负某一种电荷，所以通过使暴露在上述化学物质中的电极

的极性呈与上述化学物质的电荷相反的极性，能使上述化学物质容易浸入晶粒边界中。因此，能提高上述转化效率。

发明的第十方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，在上述暴露工序后，还有在 100℃ 以上的温度下对上述压电元件进行热处理的工序。

由此，由于在暴露工序后，在 100℃ 以上的温度下对压电元件进行热处理，所以存在于晶粒边界中的未反应的氢氧化锆之间引起脱水反应，转化成电学上稳定的氧化锆。因此，能用电学上稳定的氧化锆更可靠地覆盖晶粒边界，能更可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

发明的第十一方面的特征在于：在上述发明的第五方面中，上述层叠工序包括用真空溅射法将上述压电体层叠在上述第一电极上的工序。

由此，由于层叠工序包括用真空溅射法将压电体层叠在第一电极上的工序，所以与用烧结法进行层叠时相比，能用比较低的温度获得结晶度高的压电体。因此，能实现位移特性好的压电元件。

发明的第十二方面是一种喷墨头的制造方法，该喷墨头备有形成了喷嘴和与该喷嘴连通且收容墨水的压力室的头本体部；以及厚度方向一侧面的一部分面对上述压力室设置，且将压力赋予上述压力室内的墨水，使墨水从上述喷嘴排出到记录媒体上的压电元件，该喷墨头的制造方法的特征在于：上述压电元件备有第一及第二电极、以及被该第一及第二电极夹持且包含铅化合物的压电体，包括：依次层叠上述第一电极、上述压电体、以及上述第二电极的工序；以及在上述层叠工序之后，使上述第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中的工序。

#### 发明的效果

如果采用本发明，则由于在压电体中的晶粒边界中存在电学上稳定的氧化锆，而且晶粒边界中的锆元素的组成比，比晶粒边界中的铅元素的大，所以能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏，所以能实现绝缘可靠性高、寿命长的压电元件及备有它的喷墨头。

另外，在依次层叠了第一电极、压电体和第二电极后，通过使第一及第二电极中的至少一个电极暴露在包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者的化学物质中，只使晶粒边界发生电化学反应。因此，由于至少使一个电极暴露在上述化学物质中而能防止压电体的压电特性的变化。

另外，在依次层叠了第一电极、压电体和第二电极后，通过将第一及第二电极中的至少一个电极暴露在上述化学物质中，能提高绝缘可靠性，所以在某种程度上使用了压电元件后，通过使至少一个电极再次暴露在上述化学物质中，能进一步提高绝缘可靠性。

## 附图说明

图 1 是表示本发明的实施方式的压电体中的晶粒边界中的氢氧化铅和化学物质的反应的图。

图 2 是试样的剖面图。

图 3 是表示对试样进行通常的处理时的状态的图。

图 4 是表示对试样进行电场施加处理时的状态的图。

图 5 是收容了试样、加热器和锆化合物的真空容器的剖面图。

图 6 是喷墨头的剖面图。

图 7 是喷墨头的剖面立体图。

图 8 是喷墨头的仰视图。

图 9 是压电元件的剖面图。

图 10 是表示将电压加在压电元件的两个电极之间时的状态的图。

图 11 是压电元件的剖面图。

图 12 是表示压电元件中的晶粒边界中的氧化铅和水的反应的图。

图 13 是表示绝缘破坏的原理图。

## 具体实施方式

以下，根据附图详细说明本发明的实施方式。

### 实施方式 1

本发明的实施方式的压电元件（压电致动器）1（参照图 2）备有：下部电极（公用电极）2、在该下部电极 2 上形成且含有铅化合物的压

电体膜 3、以及在该压电体膜 3 上形成的上部电极（个别电极）4。用与以下所示的“试样的制造方法”相同的方法，制造该压电元件 1。另外，根据以下所示的评价结果，用以下所示的处理方法中的任意一个方法、即，用通常处理、“通常处理+热处理”、电场施加处理及“电场施加处理+热处理”中的任意一个方法，处理压电元件 1。另外，本发明中所说的第一电极对应于下部电极 2，压电体对应于压电体膜 3，第二电极对应于上部电极 4。

压电体膜 3 由分别从该压电体膜 3 的厚度方向的下部电极 2 一侧朝向上部电极 4 一侧的（换句话说，分别从下部电极 2 的电极面侧朝向上部电极 4 的电极面侧的）多个柱状晶体构成的集合体构成。压电体膜 3 至少包含锆元素、钛元素、铅元素及氧元素。

柱状晶体之间的晶粒边界沿着压电体膜 3 的厚度方向延伸。晶粒边界中存在氧化锆。晶粒边界中的锆元素的组成比，比晶粒边界中的铅元素的大。

（实施例 1）

—试样的制造方法—

以下，说明试样的制造方法。首先，在长 25mm、宽 25mm、厚 0.2mm 的 MgO 基板 5 上，用蒸镀法形成由厚 70nm 的 Pt 构成的下部电极 2。其次，在该下部电极 2 上，用真空溅射法形成由厚 3 微米的 PZT（ $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ （ $0 < x < 1$ ），锆钛酸铅）构成的压电体膜 3。该真空溅射法是基于 Kanno 等方法的方法（Applied Physics Letters, 70 卷, p.1378-1380, 1997 年）。最后，在该压电体膜 3 上，使用金属掩模，采用真空溅射法，形成分别由长 5mm、宽 5mm、厚 100nm 的 Pt 构成的两个上部电极 4、4。

图 2 表示该试样的截面的模式图。用该试样作为压电元件 1 时，通常采用化学蚀刻等方法将 MgO 基板 5 除去，但在本实施例中，不将 MgO 基板 5 除去。另外，即使用后面所述的方法评价将 MgO 基板 5 从试样中除去了的试样时，也能获得与以下所示的结果相同的结果。

—处理方法—

以下，说明对上述试样进行的处理方法。

（通常处理）

首先,如图3所示,将试样放入充满了干燥的氮气氛的手套式操作箱内,将0.2ml的锆化合物6(将在后面说明锆化合物的详细情况)滴在两个上部电极4、4中的一个上部电极4(图3中右侧的上部电极4)的表面上,放置了60分钟。由此,锆化合物6通过右侧的上部电极4中的针孔,浸入对应于该右侧的上部电极4的位置上的压电体膜3中的晶粒边界中。其次,用2-丙醇溶液清洗试样,将附着在右侧的上部电极4上的锆化合物6除去。此后,从手套式操作箱中取出试样。另外,本发明中所说的化学物质对应于锆化合物6。

(通常处理+热处理)

对试样进行了上述通常处理后,在180℃进行了1小时烧成。

(电场施加处理)

首先,如图4所示,将试样放入充满了干燥的氮气氛的手套式操作箱内,将0.2ml的锆化合物6滴在两个上部电极4、4中的一个上部电极4(图4中右侧的上部电极4)的表面上,放置了60分钟。由此,锆化合物6通过右侧的上部电极4中的针孔,浸入对应于该右侧的上部电极4的位置上的压电体膜3中的晶粒边界中。另外,在该放置过程中,为了使下部电极2成为正极、右侧的上部电极4成为负极,用恒压电源7将DC35V的电压加在两个电极2、4之间。

其次,用2-丙醇溶液清洗试样,将附着在右侧的上部电极4上的锆化合物6除去。此后,从手套式操作箱中取出试样。

(电场施加处理+热处理)

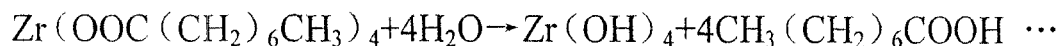
对试样进行了上述电场施加处理后,用180℃进行了1小时烧成。

如上所述,通过用上述处理方法中的任意一种方法对试样进行处理,存在于晶粒边界中的电学上不稳定的氧化铅或氢氧化铅转化成电学上稳定的、即电绝缘性优异的氧化锆。

以下,详细说明上述处理的原理。在上述处理中,由于将锆化合物6滴在右侧的上部电极4的表面上,所以该锆化合物6通过右侧的上部电极4中的针孔,到达对应于该右侧的上部电极4的位置上的压电体膜3中的晶粒边界。这里,由于在晶粒边界中通常存在吸附水,所以锆化合物6利用该吸附水进行加水分解,转化成氧化锆。以下的化学反应式(i)表示作为锆化合物6的一例的辛酸锆(zirconium



caprylate) 进行加水分解时的情况。



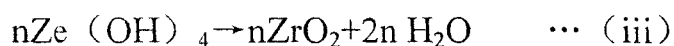
(i)

另外, 如以下的化学反应式 (ii) 所示, 氢氧化锆与存在于晶粒边界中的氢氧化铅反应。



(ii)

另外, 如以下的化学反应式 (iii) 所示, 氢氧化锆之间引起脱水反应, 转化成氧化锆。



如上所述, 存在于晶粒边界中的氧化锆或氢氧化铅转化成电学上稳定的氧化锆。

另外, 如上所述, 通过将 0.2ml 的锆化合物 6 滴在右侧的上部电极 4 的表面上, 放置 60 分钟, 使得对应于该右侧的上部电极 4 的位置上的晶粒边界中的锆元素的组成比, 比该晶粒边界中的铅元素的大 (换句话说, 对应于该右侧的上部电极 4 的位置上的晶粒边界中的锆元素对铅元素的组成比大于 1)。

—处理试样时使用的锆化合物—

以下, 给出用上述的处理方法处理上述试样时使用的锆化合物 6。

(1) 辛酸锆 ( $\text{Zr}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3)_4$ )

该辛酸锆呈液体状态。

(2) 溶解了 50vol% (体积比) 辛酸锆的 2-丙醇溶液

(3) t-丁醇锆 ( $\text{Zr}(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_3)_4$ )

该 t-丁醇锆呈液体状态。

(4) 溶解了 50vol% t-丁醇锆的 2-丙醇溶液

(5) 乙酰丙酮锆 ( $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHOCH}_3)_4$ )

该乙酰丙酮锆呈液体状态。

(6) 溶解了 50vol% 乙酰丙酮锆的 2-丙醇溶液

—评价方法—

将用上述处理方法处理后的试样放入保持着温度为 25°C、相对湿度为 80% 的恒温恒湿槽中, 将 DC35V 的电压加在两个电极 2、4 之间,

以便下部电极 2 成为正极，上部电极 4 成为负极。然后，从施加电压开始至经过了 100 小时为止，测定了流过压电体膜 3 的泄漏电流值。

—评价结果—

表 1 示出了评价结果。

[表 1]

(上段为从施加电压开始经过了 1 小时后，下段为从施加电压开始经过了 100 小时后)

使用的锆化合物	通常处理	通常处理 +热处理	电场施加 处理	电场施加处 理+热处理
辛酸锆	10 nA	3 nA	1 nA	0.3 nA
	10 nA	4 nA	1 nA	0.3 nA
溶解了 50vol%辛酸锆 的 2-丙醇溶液	30 nA	5 nA	5 nA	1 nA
	30 nA	6 nA	6 nA	1 nA
t-丁醇锆	15 nA	5 nA	1 nA	0.5 nA
	15 nA	6 nA	2 nA	0.6 nA
溶解了 50vol%t-丁醇 锆的 2-丙醇溶液	40 nA	10 nA	8 nA	3 nA
	40 nA	12 nA	8 nA	3 nA
乙酰丙酮锆	10 nA	3 nA	2 nA	0.5 nA
	10 nA	3 nA	2 nA	0.6 nA
溶解了 50vol%乙酰丙 酮锆的 2-丙醇溶液	30 nA	6 nA	3 nA	0.5 nA
	30 nA	7 nA	4 nA	0.6 nA
无	10mA	10mA	10mA	10mA
	绝缘破坏 (100mA 以上)	绝缘破坏 (100mA 以 上)	绝缘破坏 (100mA 以 上)	绝缘破坏 (100mA 以 上)

表 1 中的最下行(表 1 中记载“无”的行)表示流过对应于两个上部电极 4、4 中未处理的上部电极 4(图 3 及图 4 中左侧的上部电极 4)的位置上的压电体膜 3 的泄漏电流值。另外，表 1 中各栏的上段的数值表示从施加电压开始经过了 1 小时时的泄漏电流值，下段的数值表示表示从施加电压开始经过了 100 小时时的泄漏电流值。另外，在本实施例中，定义为泄漏电流值为 100mA 以上时发生绝缘破坏。

这里，在对应于未处理的上部电极 4 的位置上的压电体膜 3 中，泄漏电流随着时间的经过而增加，从施加电压开始经过了 100 小时发生绝缘破坏（参照表 1 最下行）。

相对于此，在对应于处理后的上部电极 4 的位置上的压电体膜 3 中，从施加电压开始经过了 100 小时的泄漏电流几乎是一定的值，该值也在数十 nA 以下（参照表 1）。

从上述评价结果可知，通过将作为试样的上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中，能提高绝缘可靠性。

另外，对试样除了通常处理或电场施加处理以外，还进行了热处理时，与只进行通常处理或电场施加处理时相比，可知泄漏电流减少（参照表 1）。这是因为能这样推测：该热处理中上述化学反应式 (iii) 所示的反应被激活，压电体膜 3 中的晶粒边界中存在的未反应的氢氧化锆之间引起脱水反应，转化成电学上稳定的氧化锆，其结果，提高了晶粒边界的绝缘性。

另外，进行了电场施加处理时，与进行了通常处理相比，可知泄漏电流减少（参照表 1）。这是因为能这样推测：在电场施加处理中，能促进正极附近的上述化学反应式 (ii) 所示的反应，其结果，提高了存在于压电体膜 3 中的晶粒边界中的氧化铅的转化效率。

以下，详细说明该电场施加处理的原理。首先，存在于晶粒边界中的氧化铅 (PbO) 与存在于晶粒边界中的吸附水反应，转化成氢氧化铅 (Pb(OH)<sub>2</sub>)。另外，在晶粒边界中还存在吸附水和锆化合物 6 反应后生成的氢氧化锆 (Zr(OH)<sub>4</sub>)（参照上述化学反应式 (i)）。这里，由于氢氧化锆中的氧原子有亲电子性，所以氢氧化锆中的锆原子的电荷偏正，氧原子的电荷偏负。这时，为了使下部电极 2 呈正极，如果将 DC35V 的电压加在两个电极 2、4 之间，则下部电极 2 附近的氢氧化铅中的铅原子丢失电子，而呈电子不足的状态。其结果，氢氧化铅和氢氧化锆引起脱水反应，生成 Pb—O—Zr 的结合。因此，氢氧化铅被电学上稳定的氧化锆化合物覆盖而呈非活性。

#### —效果—

根据以上所述，如果采用本实施方式，则由于压电体膜 3 中的晶粒边界中存在电学上稳定的氧化锆，所以能防止泄漏电流通过晶粒

边界流动。因此，能防止在高湿度下发生绝缘破坏。另外，由于晶粒边界中的锆元素的组成比，比晶粒边界中的铅元素的大，所以晶粒边界的电学上的性质由存在于晶粒边界中的氧化锆决定。因此，能使晶粒边界可靠地呈电学上稳定的状态，能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。由上所述，能实现绝缘可靠性高、寿命长的压电元件 1。

另外，依次层叠了下部电极 2、压电体膜 3 和上部电极 4 后，由于将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中，所以存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅被电学上稳定的氧化锆覆盖，而成为电学上稳定的物质。因此，能防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，依次层叠了下部电极 2、压电体膜 3 和上部电极 4 后，通过将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中，作为晶粒边界总体，锆元素的组成比，比铅元素的大，具有电学上稳定的氧化锆的性质。因此，能使晶粒边界可靠地呈电学上稳定的状态，能可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，在将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中时，由于锆化合物 6 呈液体状态或溶解在有机溶剂中的状态，所以能使锆化合物 6 通过上部电极 4 中的针孔，容易地浸入压电体膜 3 中的晶粒边界中。因此，能使存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅可靠地转化成氧化锆。

另外，在上述电场施加处理中，在将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中时，为了使下部电极 2 呈正极，而将电压加在两个电极 2、4 之间，所以在下部电极 2 附近，能促进上述化学反应式 (ii) 所示的反应。因此，能利用电学上稳定的氧化锆更可靠地覆盖晶粒边界，能更可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此，能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外，由于锆化合物 6 中包含的醇锆、乙酰丙酮锆或羧酸锆电离后，而带有正负电荷中的任意一者，所以通过使电场施加处理中暴露在锆化合物 6 中的上部电极 4 的极性与锆化合物 6 的电荷呈相反的极性，能使锆化合物 6 容易浸入晶粒边界中。因此，能提高上述转化效率。

另外, 由于将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中后, 用 180°C 对压电元件 1 进行热处理, 所以存在于晶粒边界中的未反应的氢氧化锆之间引起脱水反应, 转化成电学上稳定的氧化锆。因此, 能利用电学上稳定的氧化锆更可靠地覆盖晶粒边界, 能更可靠地防止泄漏电流通过晶粒边界流动。因此, 能更可靠地防止在高湿度下发生绝缘破坏。

另外, 由于各柱状晶体从压电体膜 3 的厚度方向的下部电极 2 一侧朝向上部电极 4 一侧, 所以能使各柱状晶体的伸缩方向一致。因此, 能够实现位移特性高的压电元件 1。

另外, 由于由 PZT 构成压电体膜 3, 所以其压电常数大。因此, 能够实现高性能压电元件 1。

另外, 由于依次层叠了下部电极 2、压电体膜 3 和上部电极 4 的工序包括用真空溅射法在下部电极 2 上层叠压电体膜 3 的工序, 所以与用烧结法进行层叠时相比, 能用较低的温度获得结晶性高的压电体膜 3。因此, 能够实现位移特性高的压电元件 1。

另外, 在本实施方式中, 进行了通常处理或电场施加处理后, 虽然在 180°C 进行 1 小时烧成的热处理, 但该热处理的温度也可以在 100°C 以上, 另外, 优选为 180°C 以上。

另外, 在本实施方式的电场施加处理中, 虽然在两个电极 2、4 之间施加 35V 的电压, 但不限于此, 也可以根据压电体膜 3 的组成和厚度或用上述处理方法处理时使用的锆化合物 6 等, 适当地变更加在两个电极 2、4 之间的电压的大小。

#### (实施方式 2)

本实施方式是用与实施方式 1 不同的处理方法处理压电元件 1 的实施方式。其他方面与实施方式 1 相同。

本实施方式的压电元件 1, 根据以下所示的评价结果, 用后面所述的处理方法进行处理。

#### (实施例 2)

##### 一处理方法一

以下, 说明对上述试样(与实施例 1 相同的试样)进行的处理方法。首先, 如图 5 所示, 将试样放入真空容器 10 内, 将加热器 11 设置在距离真空容器 10 内的该试样约 50mm 的地方。然后, 将粉末状的

乙氧基锆 ( $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) 6 放置在加热器 11 上。其次, 使真空容器 10 内的气压为 1Pa 后, 使加热器 11 的温度达到  $300^\circ\text{C}$ , 使放置在加热器 11 上的乙氧基锆 6 气化。由此, 气化了乙氧基锆 6 通过上部电极 4 中的针孔浸入压电体膜 3 中的晶粒边界中。此后, 从真空容器 10 内取出试样, 用与实施例 1 相同的评价方法进行了评价。

#### —评价结果—

从施加电压开始 24 小时后泄漏电流值为 10nA。根据上述评价结果, 可知通过用本实施例的处理方法处理试样, 能提高绝缘可靠性。

#### —效果—

由上所述, 如果采用本实施方式, 则将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中时, 由于锆化合物 6 呈气体状态, 所以能使锆化合物 6 通过上部电极 4 中的针孔, 容易地浸入压电体膜 3 中的晶粒边界中。因此, 能使存在于晶粒边界中的氧化铅或氢氧化铅可靠地转化成氧化锆。

#### (实施方式 3)

本实施方式是将实施方式 1 的压电元件 1 中的任意一个应用于喷墨头 20 中的实施方式。

如图 6~图 8 所示, 喷墨头 20 被装入喷墨式打印机 (图中未示出) 中, 用来使排出的墨水滴落在记录纸上进行记录。喷墨头 20 的喷嘴板 22 的底面和记录纸的距离例如为 1mm 左右。在本实施方式中, 用已知的制造方法制造了喷墨头 20。

如图 6 及图 7 所示, 喷墨头 20 备有: 形成了多个喷嘴孔 21 的喷嘴板 22; 分别与各喷嘴孔 21 连通, 且形成了收容墨水的多个压力室 23 和公用墨水室 24 的墨水流路形成部件 25; 以及厚度方向一侧面的一部分分别面对各压力室 23 设置, 且将压力赋予各压力室 23 内的墨水, 将墨水滴从各喷嘴孔 21 排出到记录纸上的多个压电元件 1。

如图 8 所示, 在喷嘴板 22 上形成两列互相分开 340 微米的间隔、由沿副扫描方向 Y (记录纸的输送方向) 排列的 40 个喷嘴孔 21 构成的喷嘴列 26。这些喷嘴列 26、26 例如沿主扫描方向 X (与副扫描方向 Y 正交的方向) 互相分开 170 微米间隔配置。另外, 图 8 中的虚线表示公用墨水室 24, 点划线表示压电元件 1。另外, 从图 8 可知, 各公用墨水室 24 与沿副扫描方向 Y 排列的 40 个压力室 23 连通, 所以从构

成各喷嘴列 26 的 40 个喷嘴孔 21 排出同一色的墨水。

各压力室 23 沿副扫描方向 Y 每隔规定间隔配置。如图 6 及图 7 所示,各压力室 23 的开口截面形成得细长大致呈矩形。在各压力室 23 的底部的纵向的一端部上形成墨水供给孔 27,在另一端部上形成墨水排出路径 28。而且,各压力室 23 通过墨水供给孔 27 与公用墨水室 24 连通,通过墨水排出路径 28 与喷嘴孔 21 连通。

在墨水流路形成部件 25 上形成各压电元件 1。各压电元件 1 有:由 Cr 构成的厚度为 3 微米的振动板 2;在该振动板 2 上形成的厚度为 3 微米的压电体膜 3;以及在该压电体膜 3 上形成的由 Pt 构成的厚度为 20nm 的上部电极 4(图 7 中未示出)。振动板 2 在各压电元件 1 中公用。振动板 2 兼有作为下部电极的作用。与实施方式 1 相同,压电体膜 3 是用真空溅射法在振动板 2 上形成的。压电体膜 3 及上部电极 4 对应于压力室 23 的位置设置。

本实施方式的压电元件 1 根据以下所示的评价结果,用后面所述的处理方法进行处理。

### (实施例 3)

#### —处理方法—

首先,将备有 200 个压电元件 1 的喷墨头 20 放入充满了氮气氛的手套式操作箱内,将辛酸锆滴在上部电极 4 上。该辛酸锆呈液体状态。为了使振动板 2 呈正极,从此开始将 DC35V 的电压加在振动板 2 和上部电极 4 之间持续 1 小时。由此,辛酸锆通过上部电极 4 中的针孔浸入晶粒边界中。其次,用浸渍了丙醇的 Bemcot 将滴在上部电极 4 上的辛酸锆擦去。此后,从手套式操作箱中取出喷墨头 20。

#### —评价方法—

对用上述处理方法处理的喷墨头 20 的 200 个压电元件 1 来说,在温度为 25℃、相对湿度为 80%的气氛中,为了使振动板 2 成为正极,将 DC35V 的电压加在振动板 2 和上部电极 4 之间。然后,对流过电压施加后的压电体膜 3 的泄漏电流进行测定。对未用上述处理方法处理的喷墨头 20 的 200 个压电元件 1,用与上述相同的测定方法测定了泄漏电流的值。

#### —评价结果—

在大部分未处理的压电元件中，从施加电压开始经过了 24 小时后引起了绝缘破坏。

与此不同，在处理过的压电元件 1 中，从施加电压开始经过了 24 小时后流过压电体膜 3 的泄漏电流值为数十 nA 左右。

从上述评价结果可知，通过用本实施例的处理方法处理喷墨头 20，能实现在高湿度下进行稳定的工作的喷墨头 20。

如果采用本实施方式，可得到与实施方式 1 同样的效果。

再有，在本实施方式中，振动板 2 兼备作为下部电极的作用，但也可以分别设置振动板和下部电极。

另外，在本实施方式中，将上部电极 4 暴露在锆化合物 6 中时，锆化合物 6 虽然呈液体状态，但锆化合物 6 也可以呈气体状态或溶解在有机溶剂中的状态。

（其他实施方式）

另外，在上述各实施方式中，虽然压电体膜 3 由 PZT 构成，但只要包含铅化合物，用什么样的物质构成都可以。另外，压电体膜 3 优选至少包含锆元素、钛元素、铅元素及氧元素的物质、例如用锆钛酸铅镧（PLZT）等构成。

另外，在上述各实施方式中，虽然用真空溅射法在下部电极 2 上形成压电体膜 3，但可以代替真空溅射法，而采用溶胶—凝胶法或烧结法等来形成。

另外，在上述各实施方式中，作为锆化合物 6，虽然使用辛酸锆、t-丁醇锆、或乙酰丙酮锆等，但只要包含醇锆、乙酰丙酮锆及羧酸锆中的至少一者，锆化合物 6 是如何构成的物质都可以。

另外，在上述各实施方式中，作为醇锆，虽然使用乙氧基锆等，但不限于此，烷氧基也可以置换成甲氧基或丁氧基等。另外，作为羧酸锆，虽然使用辛酸锆等，但不限于此，也可以是羧基被置换成了己酸或葵酸等的物质。

另外，在上述各实施方式中，虽然用 2-丙醇来稀释锆化合物 6，但不限于此，也可以用乙醇、丁醇等醇类或十四烷等的烷烃等有机溶剂进行稀释。

另外，在上述各实施方式中，虽然进行只将上部电极 4 暴露在锆



化合物 6 中的处理，但也可以进行将上部及下部电极 4、2 两个电极中的至少一个电极暴露在锆化合物 6 中的处理。

另外，在上述各实施方式中，虽然由下部电极 2 构成公用电极，由上部电极 4 构成个别电极，但也可以由上部电极 4 构成公用电极，由下部电极 2 构成个别电极。

工业上利用的可能性

如上所述，本发明对喷墨头式打印机的墨水排出用致动器、硬盘的磁头驱动用致动器、或位移传感器等有用。

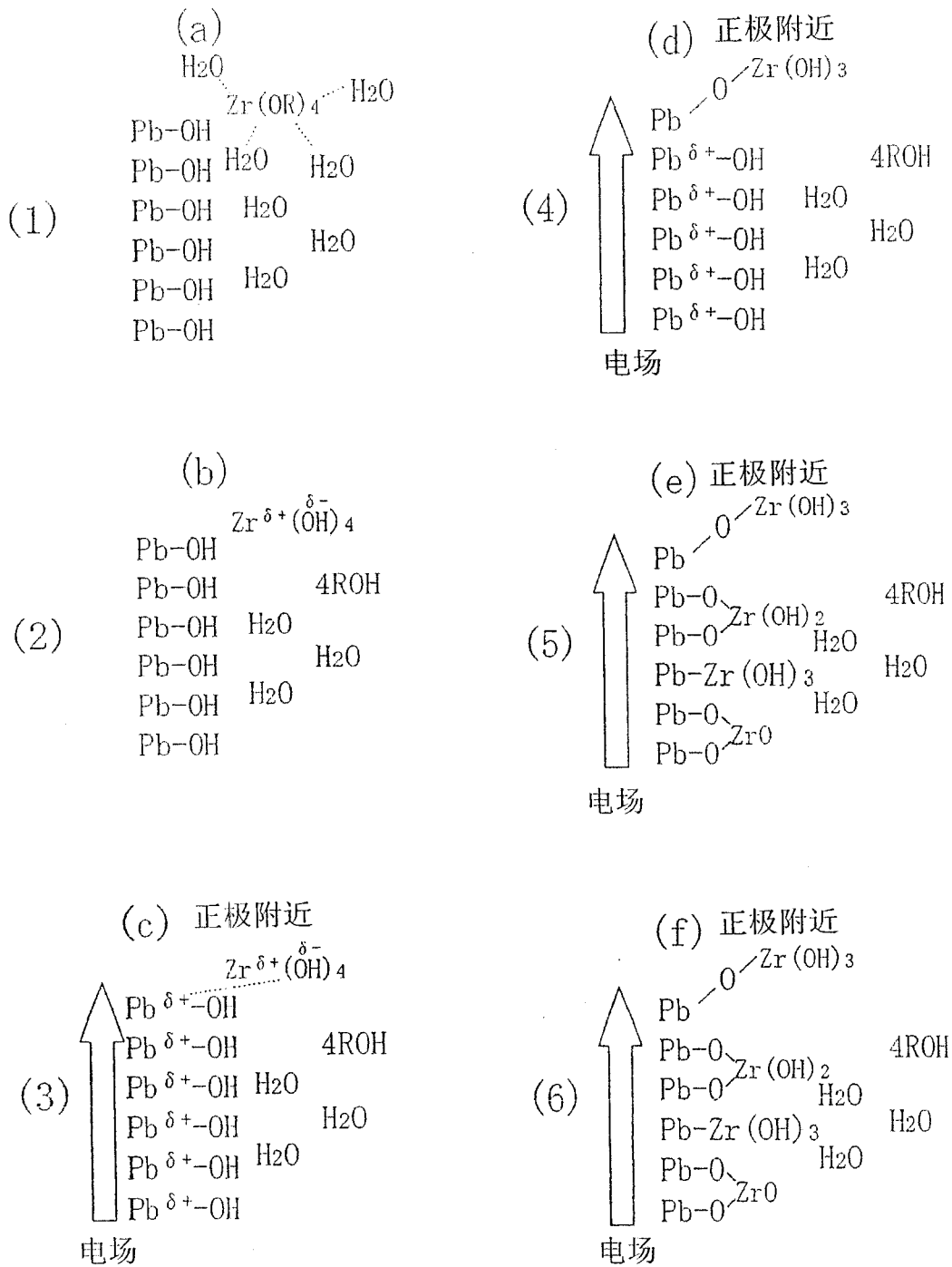


图1

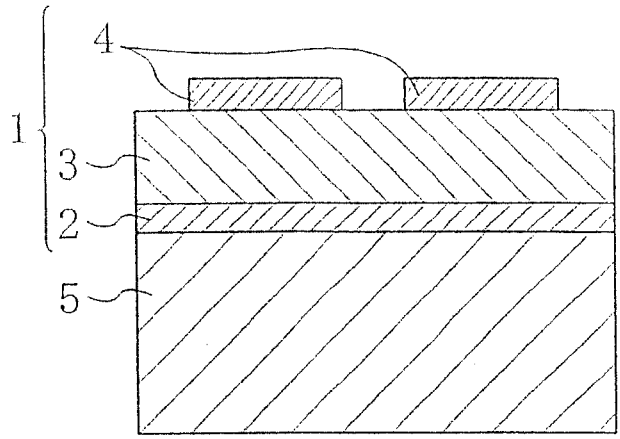


图2

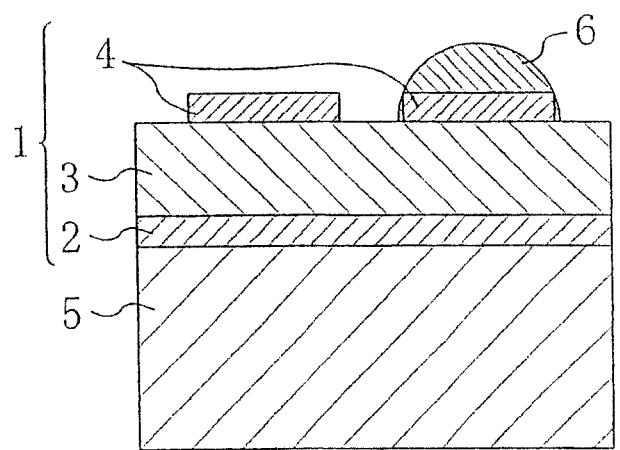


图3

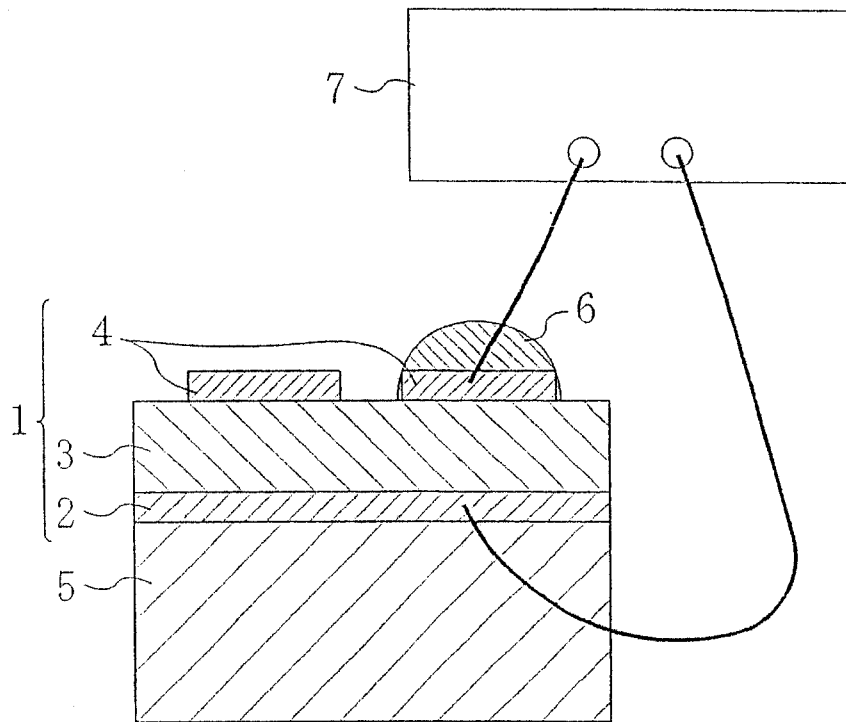


图4

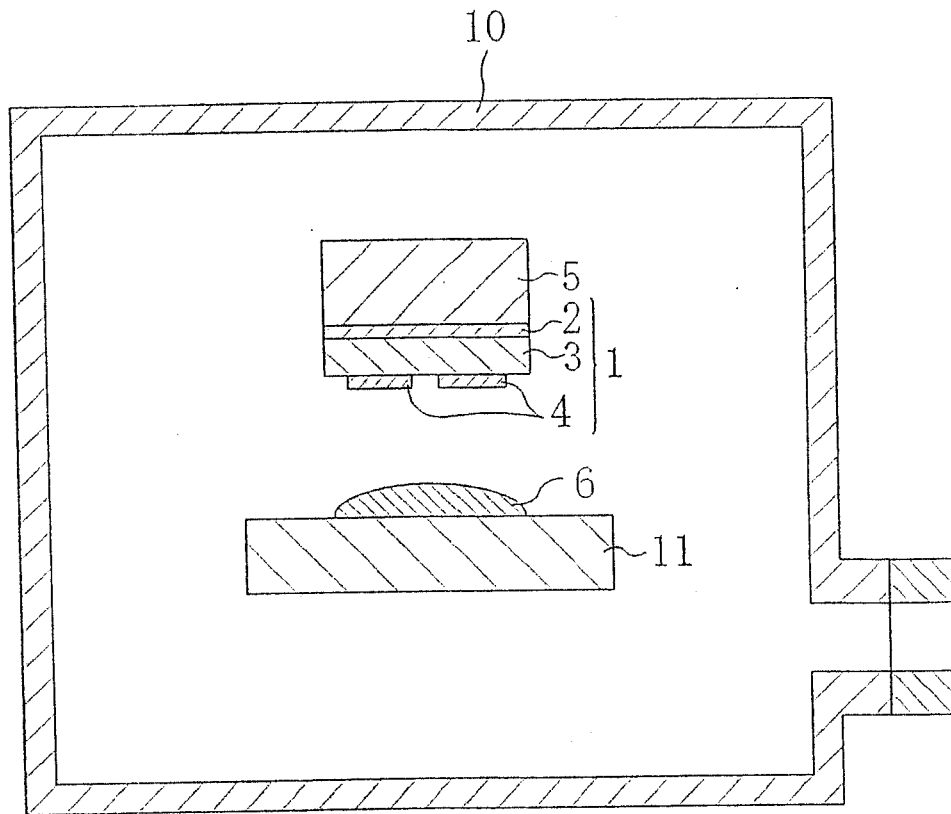


图5

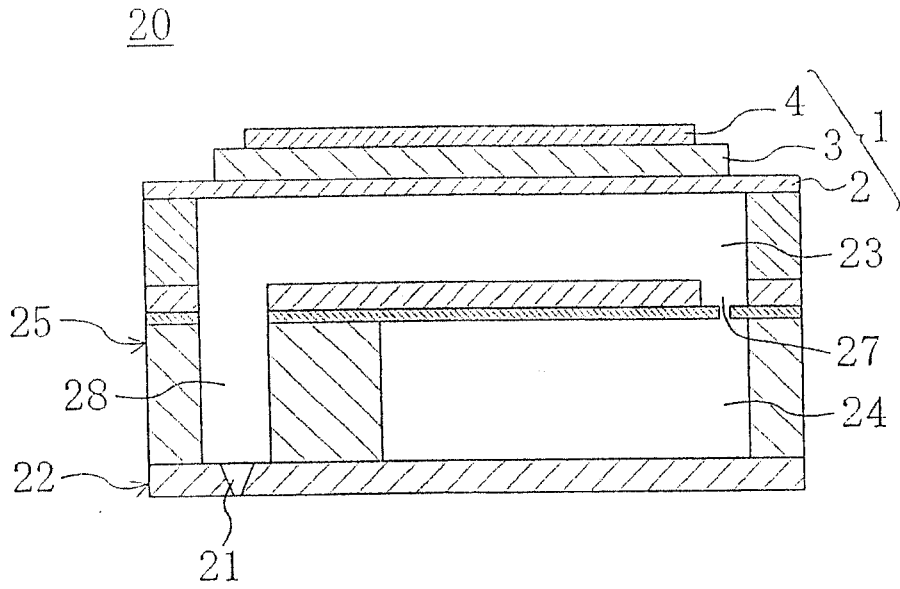


图6

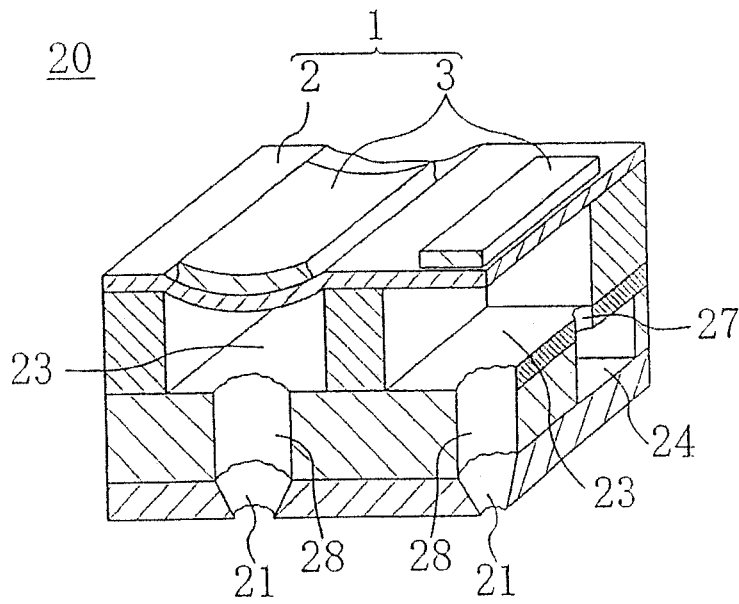


图7

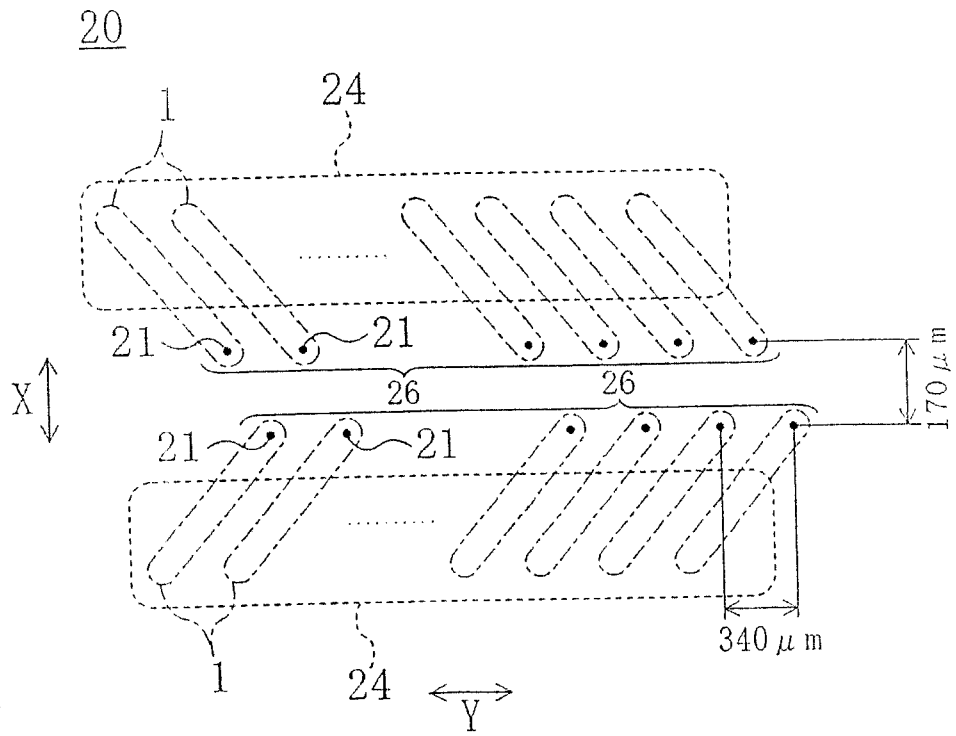


图8

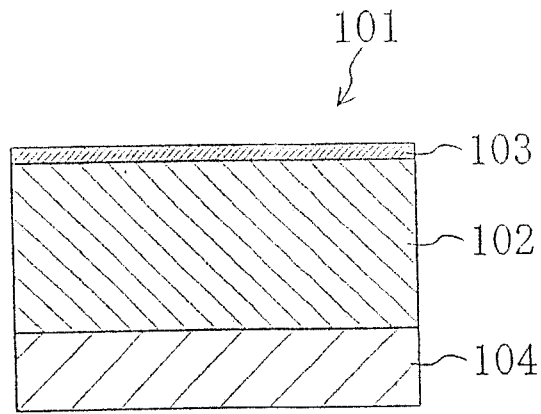


图9

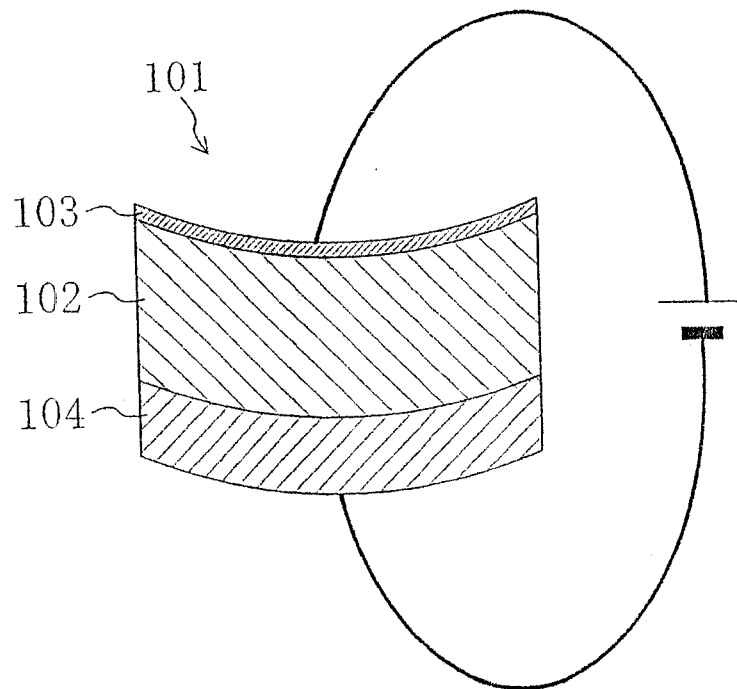


图10



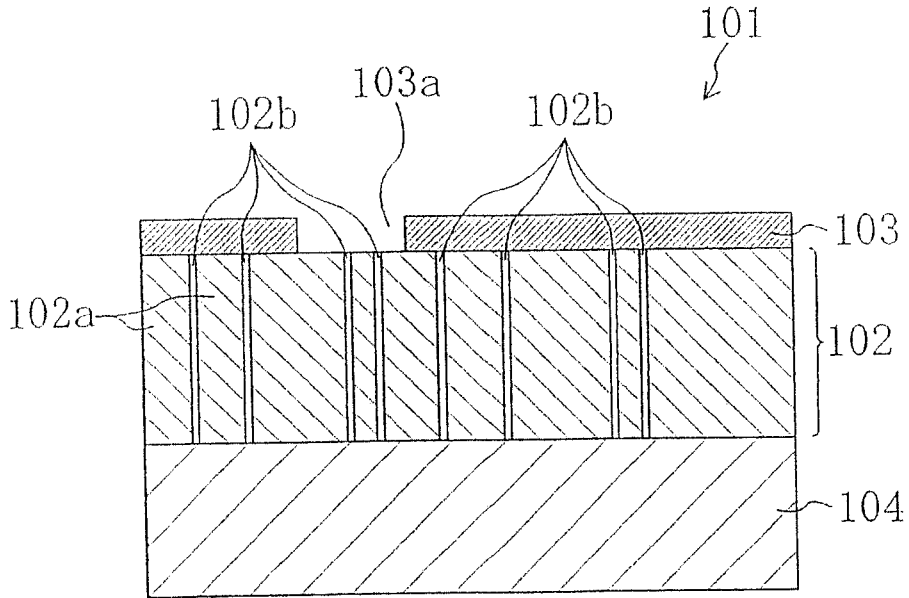


图11

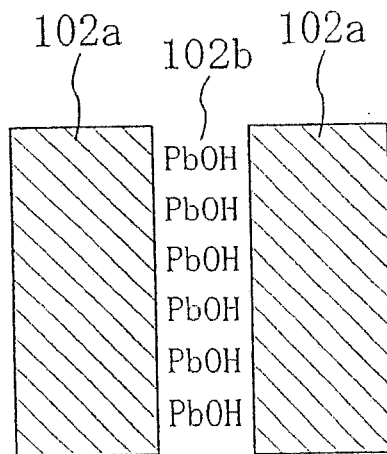


图12

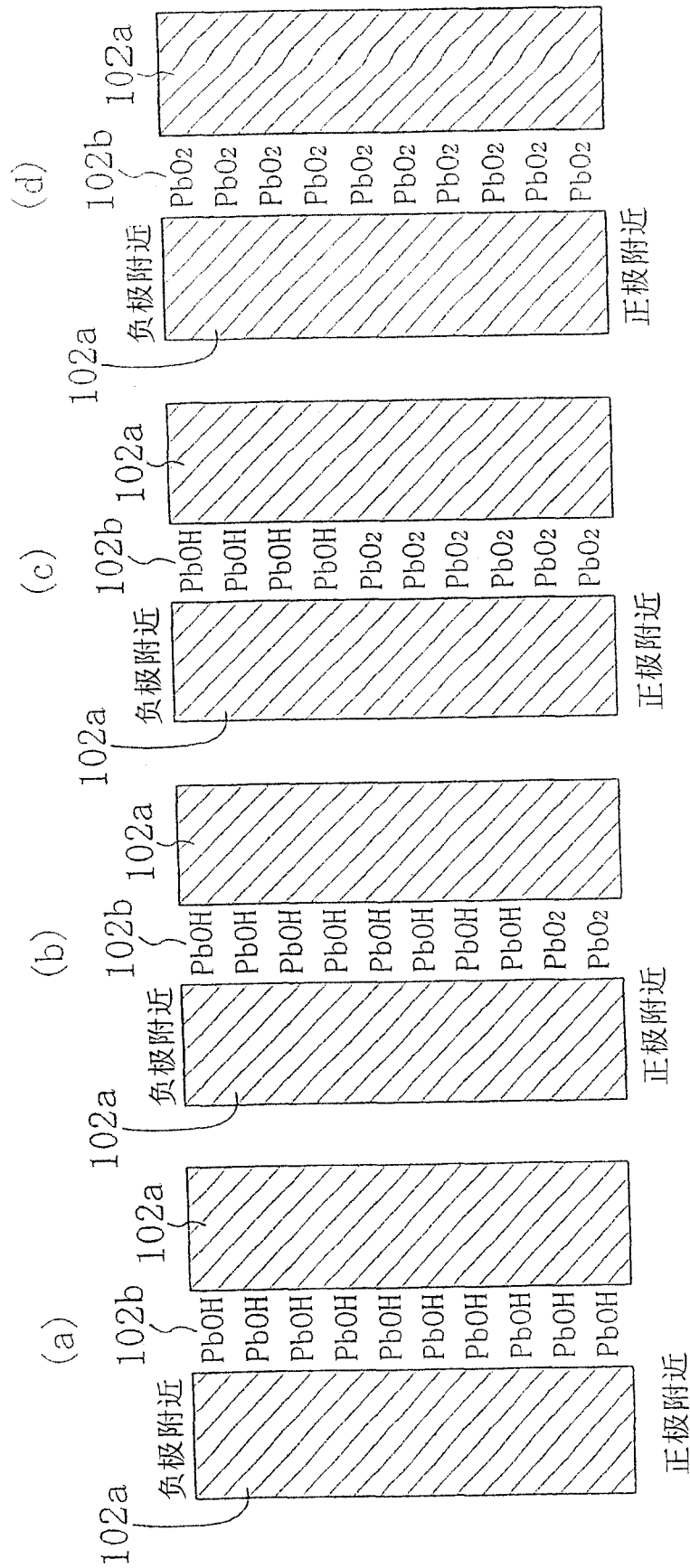


图13